

12 MAY 2000

日本国特許庁(JP)

特許出願公開

公開特許公報(A)

平2-111663

⑤Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)4月24日

C 04 B 35/56

1 0 1 V

7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

④発明の名称 多孔質導電性材料

②特 願 昭63-262749

②出 願 昭63(1988)10月20日

| | | | |
|--------|------------|------------------|-------------|
| ⑦発 明 者 | 可 児 明 | 埼玉県坂戸市片柳1500 | イーグル工業株式会社内 |
| ⑦発 明 者 | 長 田 晴 裕 | 埼玉県坂戸市片柳1500 | イーグル工業株式会社内 |
| ⑦発 明 者 | 片 山 彰 治 | 埼玉県坂戸市片柳1500 | イーグル工業株式会社内 |
| ⑦出 願 人 | イーグル工業株式会社 | 東京都港区芝公園2丁目6番15号 | |
| ⑦代 理 人 | 弁理士 板井 一 曜 | | |

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質導電性材料

2. 特許請求の範囲

炭化ケイ素粒子の表面に炭化性有機物をコーティングし、コーティングされた炭化ケイ素粒子を後記有機物炭化処理後の成形体かさ密度が $1.7 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ になるような条件で成形し、得られた成形体を非酸性雰囲気中で焼成して成形体中の炭化性有機物を炭化させ、次いで処理後の成形体を 1450°C 以上で熔融ケイ素と接触させて該熔融ケイ素を成形体中に浸透させることにより成形体中の有機物炭化物をケイ素と反応させ、ケイ素処理後の成形体を真空中 1800°C 以上の温度に保持した後、再度熔融ケイ素と接触させて該ケイ素を成形体中に浸透させることを特徴とする高純度炭化ケイ素およびケイ素からなる多孔質導電性材料の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プラズマエッチング装置の電極などに使

用可能な多孔質導電性材料を製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

シリコンウェハー上にIC素子を食刻する工程は、従来、主として湿式エッチングにより行われてきたが、近年は生産性および加工精度がよいドライエッチングに変わりつつある。ドライエッチングにも種々の方式があるが、その主流は、ガス状有機ハロゲン化合物がプラズマ化したものをエッチングガスとして用いるものである。この方式のドライエッチングは、加工されるシリコンウェハーに対向するように配置したプラズマ放電電極によりプラズマ化させたエッチングガスでシリコンウェハーをエッチングするもので、放電電極としては、従来、金属製またはカーボン製のものが使われている。放電電極は、プラズマをむらなく発生させるため、エッチングガス透過用の多数の小孔がけられており、きわめて高価なものであるが、腐食性のエッチングガスによって短期間に侵食され、その機能が損なわれるので、頻りに交換しなければならない。このため、電極交換費用はドライエッチングのコスト

の中で大きな割合を占めている。

これらの問題点を解決するものとして、本発明者らはさきに炭化ケイ素質の新規な導電性材料すなわち独立の相を形成して三次元網目状に均一に分布するケイ素を含有し且つ微細な連通気孔を有する炭化ケイ素質成形体よりなる多孔質導電性材料とそれを用いたドライエッチング用電極を發明し、特許出願した(特願昭63-25668号)。この多孔質導電性材料は、炭化ケイ素からなる部分が全体の約80~98重量%を占め、強固な三次元網目状骨格を形成している。一方ケイ素は、炭化ケイ素部分の中を、一部は表面に現れながら、独立相を形成して三次元網目状に分布しており、このケイ素相が多孔質材料全体に導電性を付与している。そして、炭化ケイ素とケイ素とからなることにより十分な耐食性と耐熱性を示し、しかも多孔質で通気性を有することにより特別の穿孔加工を施さなくてもプラズマエッチング電極として使用できるという特長がある。

しかしながら、半導体製品の製造など、有害不純物の混入を極度に嫌う用途において使用可能なものを製

造する場合には、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で焼成して成形体中の炭化性有機物を炭化させ、次いで処理後の成形体を1450℃以上で熔融ケイ素と接触させて該熔融ケイ素を成形体中に浸透させることにより成形体中の有機物炭化物をケイ素と反応させ、ケイ素処理後の成形体を真空中1800℃以上の温度に保持した後、再度熔融ケイ素と接触させて該ケイ素を成形体中に浸透させることを特徴とするものである。

以下、上記導電性材料の製造法について詳述する。

炭化ケイ素としては、研削材用に市販されている低純度品をそのまま使用することができる。一般に、炭化ケイ素の粒子径が大きいほど製品の気孔径が大きくなるから、所望の製品気孔径に応じて、用いる炭化ケイ素の粒子径を適宜選定する。ドライエッチング用電極を製造する場合、炭化ケイ素としては粒径約300μm以下のものを用いることが望ましい。

炭化ケイ素粒子のコーティングに用いる炭化性有機物としては、水または有機溶剤に溶けてコーティングが可能な溶液を形成し且つ非酸化性雰囲気中で焼成されると高収率で炭素化するもの、たとえばフェノール樹

(2)

脂、フuran樹脂などの熱硬化性樹脂やピッチを用いる。造しようとする、原料炭化ケイ素としてきわめて高価な高純度品を使用しなければならないという問題が残されていた。すなわち、研削材等の一般的用途に市販されている安価な炭化ケイ素は、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン等を不純物として含んでいて、それを原料にして製造された多孔質導電性材料は上記不純物をそのまま含んでいるから、プラズマエッチング電極に使用すると、エッチングガスによって少しずつ侵食される際に不純物を放出してエッチングガスを汚染し、最終的にはエッチング対象物を汚染する。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、ドライエッチング用電極に使用しても製品汚染を生じる恐れのない有害不純物不含の多孔質炭化ケイ素質導電性材料を、安価な低純度炭化ケイ素を用いても製造可能にすることにある。

(課題を解決するための手段)

本発明が提供する多孔質導電性材料の製造法は、炭化ケイ素粒子の表面に炭化性有機物をコーティングし、コーティングされた炭化ケイ素粒子を後記有機物炭化処理後の成形体かさ密度が1.7~2.1g/cm³になる

脂、フuran樹脂などの熱硬化性樹脂やピッチを用いる。

コーティングは、炭化性有機物の溶液と炭化ケイ素粉末とを攪拌機を用いてよく混合した後、引続き攪拌しながら加熱して乾燥することにより行うことができる。また、流動層コーティング法によっても可能である。コーティングされた炭化性有機物は次の焼成工程で炭化し、形成された炭化物が熔融ケイ素の反応対象となるので、炭化性有機物の好適コーティング量は用いる炭化性有機物の炭素収率により異なる。したがって、包括的な好適コーティング量は炭化物換算量により示すのが適当で、その値は炭化ケイ素の重量基準で3~15%、特に好ましくは5~12%である。3%以下では炭化ケイ素粒子上に形成される炭素被覆が連続相になり得ず、したがって、反応で生じる炭化ケイ素による炭化ケイ素粒子の結合が不十分な、強度の低い製品しか得られない。また15%以上にするとは製品の気孔率を低下させるだけで、無益である。

なおコーティング工程では、炭化性有機物とともに、次の成形工程における成形性向上のための助剤を炭化ケイ素粒子に付着させてもよい。この助剤としては、

炭化性有機物の炭化温度以下の温度で分解を起こし、飛散してしまうもの、たとえばパラフィン、ワックス、ステアリン酸、熱可塑性合成樹脂（たとえばアクリル樹脂、メタクリル樹脂）などが適当である。

コーティングを終わった炭化ケイ素粒子は、必要量を金型に入れ、単軸プレスなどを用いて圧縮成形する。この場合の成形条件は、前述のように、有機物炭化処理後の成形体かさ密度が約 $1.7 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ になるような条件とする。かさ密度が 1.7 g/cm^3 に満たないときは、実用上必要な強度を有する製品を得ることが難しくなる。一方、 2.1 g/cm^3 をこえる高密度のものとする、それにともない小さくなった粒子間空隙にもケイ素が入り込むため、多孔質材料を得ることが困難になる。成形体のかさ密度は、成形圧、成形温度などを調節することにより、所望の値のものとする事ができる。

得られた成形体は、まず非酸化性雰囲気中で約 $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ に加熱し、成形体中の炭化性有機物を炭化させる（分解性の成形助剤を用いた場合は、それを炭化性有機物の炭化に先立って分解させる）。炭化性

変換すると、もともと成形体中にあった炭化ケイ素粒子はこの反応により生じた炭化ケイ素および未反応のまま残るケイ素と一体化する。処理前の成形体中に存在した炭化ケイ素粒子間空隙は、大部分が空隙のまま残る。

以上により、未反応のケイ素が散在する多孔質炭化ケイ素質成形体が形成されるが、この中には原料の炭化ケイ素が持込んだ有害不純物がそのまま残っている。本発明の製造法では、この不純物を次の真空中加熱処理工程で除く。すなわち、ケイ素処理後の成形体を、望ましくは 1 mmHg 以下の真空中で、約 1800°C 以上、炭化ケイ素の分解が始まる約 2300°C よりも低い温度に約1時間以上（望ましくは3～6時間）保持すると、鉄、ニッケル、アルミニウム、チタン等の有害不純物の大部分が気化して除かれる。同時に、反応せずに残っていたケイ素も気化して除かれる。

処理後の成形体は、不純物の量が約 100 ppm 以下に減少した高純度炭化ケイ素からなるが、ケイ素も除かれていることにより比抵抗は約 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、プラズマエッチング用電極として用いる場合に必要

(3) 有機物の炭化は揮発性物質とケイ素をともなうため、形成される炭化物は多数の微細な連通気孔を有するものとなる。

この後、真空中または不活性ガス中で、成形体を金属ケイ素の融点である 1450°C 以上、望ましくは約 $1450^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ に加熱して、熔融ケイ素と接触させる。このための方法としては、粉末状金属ケイ素中に成形体を埋めた状態で昇温する方法、適当なバインダーで金属ケイ素粉末をペースト状にしたものを成形体表面に塗布して昇温する方法、金属ケイ素粉末をシート状に成形したものを成形体に接触させた状態で昇温する方法、などがある。このとき熔融状態のケイ素は、成形体の有機物炭化物部分の連通気孔に毛細管現象により浸入し、次いで炭素と反応して、炭化ケイ素を生じる。有機物炭化物をすべて炭化ケイ素に変換するのに必要なケイ素の量は、通常、有機物炭化物重量の2.5倍前後であるから、それよりもやや過剰のケイ素を浸透させて、未反応の炭化物が残らないようにする。

上述のようにして有機物炭化物部分を炭化ケイ素に

導電性は無い。

この成形体を、再度熔融ケイ素と接触させてケイ素を成形体中に浸透させると、冷却後の成形体は、浸透したケイ素により炭化ケイ素の表面が気孔部分まで覆われ、それにより、電極として使用するのに必要な導電性（電気比抵抗として $200 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）を備えたものとなっている。導電性は、上述のようにして付着させたケイ素の量が多いほどよくなるが、あまり多くなると気孔の量が失われ、そのままプラズマエッチング用電極として使用するのに必要な水準の通気性を確保することができなくなる。したがって、成形体に浸透させるケイ素の量は成形体重量の約 $1 \sim 10$ 重量%程度とし、それにより、材料全体の約 $15 \sim 50 \text{ vol}\%$ の気孔と約 $0.003 \sim 0.6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ の通気率を確保することが望ましい。なお、この工程で使用するケイ素は、製品中にそのまま残るので、不純物含有量が 100 ppm 以下の高純度品であることが望ましいが、使用量が少ないときはそれほど高純度のものでなくても不都合はない。

〔実施例〕

平均粒子径 $100\ \mu\text{m}$ の炭化ケイ素 $900\ \text{g}$ を、
 $500\ \text{ml}$ のアセトンに溶解したノボラック型フェノール樹脂 $100\ \text{g}$ とともに攪拌機付混合機に入れて混合し、引続き攪拌しながら加熱してアセトンを蒸発させることにより、炭化ケイ素粒子にフェノール樹脂をコーティングした。

次いで、コーティング済み炭化ケイ素を $1100/\text{cm}^2$ の圧力で板状に成形し、得られた成形体を焼成した。

焼成後の成形体は、重量が $35.4\ \text{g}$ 、かさ密度が $1.84\ \text{g}/\text{cm}^3$ で、 94 重量% の炭化ケイ素と 6 重量% の樹脂炭化物よりなるものであった。

この焼成済み成形体を、 $7.1\ \text{g}$ の金属ケイ素粉末（成形体中の炭素 $2.12\ \text{g}$ の 330% ）と接触させた状態で真空下に加熱し、 1500°C に 2 時間保持することにより、熔融したケイ素の大部分を成形体中に浸透させた。このケイ素浸透処理後、放冷して得られた多孔質成形体は 97 重量% の炭化ケイ素と約 3 重量% のケイ素からなり、気孔径 $70\sim160\ \mu\text{m}$ 、気孔率 $30\ \text{vol}\%$ で、不純物として鉄 $280\ \text{ppm}$ 、アルミニウム $340\ \text{ppm}$ 、ニッケル $70\ \text{ppm}$ 、チタン $120\ \text{ppm}$ を

(4) 含有するものであった。

次に上記ケイ素処理後の多孔質成形体を $10^{-2}\ \text{mmHg}$ の真空中で 2050°C に加熱し、 6 時間保持した。処理後の成形体は、不純物量が鉄 $30\ \text{ppm}$ 、アルミニウム $20\ \text{ppm}$ 、ニッケル $10\ \text{ppm}$ 、チタン $7\ \text{ppm}$ に減少していた。また、ケイ素もほとんどが消失しており、成形体の比抵抗は $1420\ \Omega\cdot\text{cm}$ であった。この成形体を、 3 重量% の金属ケイ素粉末と接触させた状態で真空下に加熱し、 1500°C に 1 時間保つことにより、熔融したケイ素を成形体中に浸透させた。処理後、放冷して得られた多孔質成形体は、 95 重量% の炭化ケイ素と約 5 重量% のケイ素からなり、気孔径 $50\sim120\ \mu\text{m}$ 、気孔率 $27\ \text{vol}\%$ 、比抵抗 $0.12\ \Omega\cdot\text{cm}$ のものであった。また不純物は、鉄 $28\ \text{ppm}$ 、アルミニウム $18\ \text{ppm}$ 、ニッケル $9\ \text{ppm}$ 、チタン $6\ \text{ppm}$ であった。

（発明の効果）

上述のように、本発明の製造法によれば原料として安価な低純度炭化ケイ素を用いてもそれに由来する有害不純物が $100\ \text{ppm}$ 以下の多孔質導電性材料が得られる。したがって、そのままプラズマエッチング用電

極に使用することができしかも半導体製品を汚染する恐れのない高度耐食性多孔質導電性材料を、安価に提供することが可能になる。

代理人 弁理士 板 井 一 昭